

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/57132 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 33/08, [JP/JP]. 西村 浩一 (NISHIMURA, Koichi) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00558
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 29 日 (29.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-20839 2000 年 1 月 28 日 (28.01.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 和田靖郎 (WADA, Yasuro); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 窪田伊三男 (KUBOTA, Isao) [JP/JP]. 津川大助 (TSUGAWA, Daisuke)
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKABLE ACRYLIC RUBBER COMPOSITION, AND CROSSLINKED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: アクリルゴム組成物、架橋性アクリルゴム組成物およびその架橋物

(57) Abstract: An acrylic rubber composition obtained by compounding 100 parts by weight of (a) a carboxylated acrylic rubber with 0.3 to 8 parts by weight of (b) an aromatic secondary amine compound and 0.3 to 8 parts by weight of (c) a nickel dialkyldithiocarbamate; a crosslinkable acrylic rubber composition obtained by incorporating 0.1 to 10 parts by weight of a crosslinking agent into the acrylic rubber composition; and a crosslinked object obtained by crosslinking the crosslinkable acrylic rubber composition. The crosslinked object has excellent heat resistance and changes little in elongation especially in a high-temperature atmosphere.

(57) 要約:

カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に、芳香族第二級アミン化合物 (b) 0.3～8重量部およびジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) 0.3～8重量部を配合してアクリルゴム組成物を得、これに架橋剤0.1～10重量部を配合して架橋性アクリルゴム組成物とし、これを架橋して、耐熱性に優れた、特に高温環境下での伸びの変化率が小さな架橋物を得る。

明 細 書

アクリルゴム組成物、架橋性アクリルゴム組成物およびその架橋物

技 術 分 野

本発明は、耐熱性に優れた架橋物の材料となるアクリルゴム組成物、架橋性アクリルゴム組成物およびそれを架橋した架橋物に関し、特に熱負荷による伸び変化率が小さな架橋物を得ることができるアクリルゴム組成物、架橋性アクリルゴム組成物およびそれを架橋した架橋物に関する。

背 景 技 術

アクリルゴムは、耐熱性に優れており、自動車関連の分野などで広く用いられている。

より優れた耐熱性が強く要望されるようになり、最初に老化防止剤の配合量増加による改良が検討された。しかし、多量の老化防止剤を配合すると架橋物にブルームを生じるため、老化防止剤の配合量増加による耐熱性の改良には限度があった。

次いで、老化防止剤の種類について検討され、老化防止剤としてジアルキルジチオカルバミン酸ニッケルを配合したアクリルゴム組成物が提案されている（特開昭56-135539号公報）。このアクリルゴム組成物は、ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケルの配合量を増やしても、架橋後にブルームを生じにくい、架橋物の耐熱性が不十分であり、特に熱負荷によって伸びが大きく変化してしまうことがあった。

アクリルゴムに二種類の芳香族第二級アミン系酸化防止剤を配合することにより、耐熱性を向上させることも提案されている（特開平11-21411号公報）。しかし、この架橋物の耐熱性は改善されているものの、用途によっては不十分な場合があり、特に熱負荷によって伸びが大きく変化してしまうことがあった。さらに改善しようと、第二級アミン系酸化防止剤の配合量を増やすと、ブルームを生じる場合があった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、従来のものに比べて耐熱性に優れ、特に熱負荷による伸び変化率が小さなアクリルゴム架橋物を提供することにある。

本発明者らは、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体単位を含有するアクリルゴムに、芳香族第二級アミン化合物およびジアルキルジチオカルバミン酸ニッケルを配合したアクリルゴム組成物を架橋させることにより、耐熱性に優れ、特に熱負荷による伸び変化率が小さな架橋物が得られることを見出し、この地検に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対し芳香族第二級アミン化合物 (b) 0.3～8重量部およびジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) 0.3～8重量部を含有するアクリルゴム組成物、カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対し芳香族第二級アミン化合物 (b) 0.3～8重量部、ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) 0.3～8重量部および架橋剤0.1～10重量部を含有する架橋性アクリルゴム組成物および該アクリルゴム組成物を架橋した架橋物が提供される。

発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態

本発明のアクリルゴム組成物は、カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対し芳香族第二級アミン化合物 (b) 0.3～8重量部およびジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) 0.3～8重量部を含有するものである。

本発明において用いられるカルボキシル基を有するアクリルゴム (a) (以下、単にアクリルゴム (a) という場合がある。) は、カルボキシル基の含有量が好ましくは $5 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ ephr、より好ましくは $2.5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ ephr、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ ephr のものである。カルボキシル基を有するアクリルゴム中のカルボキシル基が少なすぎるとアクリルゴム組成物が十分に架橋しないため架橋物の形状維持ができない場合があり、

逆に多すぎると架橋物が硬くなってゴム弾性を失う場合がある。

アクリルゴム (a) は、主要単量体であるアクリル酸エステル単量体とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体とを、必要に応じてこれらと共重合可能な単量体をさらに加えて、共重合して得たものであってもよく、アクリルゴムを重合後に変性してカルボキシル基を導入したものであってもよい。以下に、アクリルゴム (a) がアクリル酸エステル単量体とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体とを共重合したものである場合を例に挙げて説明する。

アクリル酸エステル単量体としては、炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体を単独で使用するか、これと炭素数 2～16 のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体とを併用するのが好ましい。

炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが挙げられる。中でも炭素数 2～4 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体が好ましく、特にエチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましい。

炭素数 2～16 のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、炭素数 2～8 のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体が好ましい。そのような好ましいアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-プロキシエチルアクリレート、3-メトキシプロピルアクリレート、4-メトキシブチルアクリレートなどが挙げられる。特に、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレートが好ましい。

カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体は、カルボキシル基または無水カルボン酸基を有し、エチレン性の不飽和結合を有する単量体である。カルボキシ

ル基を有するものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などのカルボン酸単量体；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノー n －ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノー n －ブチルなどのブテンジオン酸モノアルキルエステル単量体；などが挙げられる。無水カルボン酸基を有するものとしては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などの無水カルボン酸単量体が挙げられる。これらの中でも、ブテンジオン酸モノアルキルエステル単量体が好ましく、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノー n －ブチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノー n －ブチルが特に好ましい。

アクリルゴム（a）は、これらの単量体以外にこれらの単量体と共重合可能な単量体を重合したものであってもよい。そのような単量体としては、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α －メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ジビニルベンゼン、アクリル酸フルフリルエステル、アクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン、ピペリレン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ヘキサジエン、ノルボルナジエンなどが挙げられる。

アクリルゴム（a）中、主構成単位であるアクリル酸エステル単量体単位とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体単位との合計量は、重合体に対して、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。これらの単量体単位の合計量が少なすぎ、共重合可能な単量体の単位の量が多すぎると、アクリルゴム（a）は、ゴム弾性などのゴムとしての特性が失われる場合がある。

アクリルゴム（a）中、主構成単位であるアクリル酸エステル単量体単位とカルボキシル基または無水カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体単位の合計量に対するアクリル酸エステル単量体単位量は、好ましくは90～99.5重量%、

より好ましくは95～99重量%である。アクリル酸エステル単量体単位量が多すぎ、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が少なすぎると、十分に架橋しない場合がある。アクリル酸エステル単量体単位量が少なすぎ、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体単位量が多すぎると、架橋性ゴム組成物の架橋物の強度や伸びが劣る場合がある。

アクリルゴム (a) のムーニー粘度 (ML_{1+10} , 100℃) は、好ましくは10～70、より好ましくは20～60、特に好ましくは30～50である。ムーニー粘度が小さすぎると成形加工性や、架橋物の機械的強度が劣る場合があり、大きすぎると成形加工性が劣る場合がある。

本発明で用いる芳香族第二級アミン化合物 (b) は、芳香環を有する第二級アミンであり、ジアリールアミン類、ジアリール-p-フェニレンジアミン類、アルキル・アリール-p-フェニレンジアミン類、ジ (アリールアミン) アルキレン類、ジアルキール-p-フェニレンジアミン類などが挙げられる。芳香族第二級アミン化合物 (b) としては、芳香環を有する基が二つ窒素に結合した構造を有するものが好ましく、ジアリールアミン類、ジアリール-p-フェニレンジアミン類、ジ (アリールアミン) アルキレン類が好ましい。二つの芳香環を有する基は、同一でも相違していてもよい。

ジアリールアミン類としては、フェニル- α -ナフチルアミン、4, 4'-ジオクチルジフェニルアミン、4, 4'-ビス (α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、p- (p-トルエンスルフォニルアミド) ジフェニルアミン、p-イソプロポキシジフェニルアミン、ビス (フェニルイソプロピリデン) -4, 4'-ジフェニルアミン、4- (α -フェニルエチル) ジフェニルアミン、4, 4'-ビス (α -フェニルエチル) ジフェニルアミンなどが挙げられる。ジアリール-p-フェニレンジアミン類としては、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス (1, 4-ジメチルペンチル) -p-フェニレンジアミンなどが挙げられる。ジ (アリールアミン) アルキレン類としては、N, N'-ジフェニル・エチレンジアミン、N, N'-ジフェニル・プロピレンジアミンなどが挙げられる。アルキル・アリール-p-フェニレンジアミン類としては、N-イソプロピル-N'

ーフェニルーpーフェニレンジアミン、NーシクロヘキシルーN'ーフェニルーpーフェニレンジアミン、NーフェニルーN'ー(3ーメタクリロイルオキシー2ーヒドロキシプロピル)ーpーフェニレンジアミン、N, N'ービス(1ーメチルヘプチル)ーpーフェニレンジアミンなどが挙げられる。

これらの中でも、フェニルーαーナフチルアミン、4, 4'ージオクチルジフェニルアミン、4, 4'ービス(α, αージメチルベンジル)ジフェニルアミン、4ー(αーフェニルエチル)ジフェニルアミン、4, 4'ービス(αーフェニルエチル)ジフェニルアミン、N, N'ージフェニルーpーフェニレンジアミン、NーイソプロピルーN'ーフェニルーpーフェニレンジアミン、NーフェニルーN'ー(3ーメタクリロイルオキシー2ーヒドロキシプロピル)ーpーフェニレンジアミンなどが好ましい。

アクリルゴム(a) 100重量部に対する芳香族第二級アミン系化合物(b)の配合量は、0.3~8重量部、好ましくは0.4~5重量部、特に好ましくは0.5~3重量部である。芳香族第二級アミン系化合物(b)の配合量が少なすぎると架橋物の耐熱性が不十分となる場合があり、多すぎると芳香族第二級アミン系化合物(b)が架橋物の表面にブリードしてしまう場合がある。

本発明で用いるジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル(c)は、下記一般式で表される化合物であって、2つのアルキル基が同じものでも、異なるものでもよく、シクロアルキル基であってもよい。アルキル基の炭素数は、どちらも1~8が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2ーエチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。具体的には、ジメチルカルバミン酸ニッケル、ジエチルカルバミン酸ニッケル、ジブチルカルバミン酸ニッケルなどが好ましく、特に、ジエチルカルバミン酸ニッケル、ジブチルカルバミン酸ニッケルが好ましい。

一般式：



(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基を表す。)

アクリルゴム(a) 100重量部に対するジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル(c)の配合量は、0.3~8重量部、好ましくは0.4~5重量部、特に

好ましくは0.5～3重量部である。ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル(c)の配合量が少なすぎると架橋物の熱負荷による物性の変化が大きくなる場合があり、多すぎるとジアルキルジチオカルバミン酸ニッケルが架橋物の表面にブリードしてしまう場合がある。

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記アクリルゴム組成物に架橋剤を含有させたものである。

架橋剤は、アクリルゴム(a)を架橋できる限りにおいて、特に限定されないが、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物；4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェレンジイソプロピリデン)ジアニン、4, 4'-(p-フェレンジイソプロピリデン)ジアニン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルなどの芳香族ジアミン化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、ジメチルジフェレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ブロックドイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの多官能性イソシアネート化合物；イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジド基含有化合物などが挙げられ、中でも、脂肪族ジアミン化合物、芳香族ジアミン化合物などの多価アミン化合物が好ましい。

アクリルゴム(a)100重量部あたりの架橋剤の配合量は、0.1～10重量部、好ましくは0.2～7重量部、特に好ましくは0.3～5重量部である。架橋剤が少なすぎると、架橋物の強度が著しく低下し、熱負荷による伸び変化率、引張強度変化率が大きくなる。架橋剤が多すぎると、架橋物が硬くなりすぎたり、架橋物の伸びが低下したり、熱負荷による伸びが小さくなりすぎたりする。

本発明においては必要により、架橋剤と共に架橋促進剤を使用することができる。アクリルゴム(a)100重量部あたりの架橋促進剤の配合量は、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.2～15重量部、特に好ましくは0.

3～10重量部である。架橋促進剤が少なすぎると架橋促進効果が実質的にない場合があり、多すぎると架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋促進剤がブルームしたり、架橋物が硬くなりすぎたりする場合がある。架橋促進剤が少なすぎると、架橋物の強度が著しく低下したり、熱負荷による伸び変化率および引張強度変化率が大きすぎたりする場合がある。

架橋促進剤は、架橋剤との組合わせで架橋を促進するものであれば、特に限定されない。例えば、好ましい架橋剤である多価アミン化合物と組み合わせて用いる架橋促進剤としては、水中、25℃での塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^{-6} であり、実質的に架橋性単量体単位と反応して架橋を生じない塩基または共役塩基であるものが好ましく、グアニジン系促進剤、第四級オニウム塩系促進剤、第三級アミン系促進剤、第三級ホスフィン系促進剤、弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属フェノレートなどが挙げられる。グアニジン系促進剤としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジンなどが挙げられる。第四級オニウム塩系促進剤としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。第三級アミン系促進剤としては、ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、1, 8-ジアザ- π -ビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7などが挙げられる。第三級ホスフィン系促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリ(メチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられる。弱酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウム、カリウムまたはリチウムのリン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩などの無機弱酸塩あるいはステアリン酸塩、ラウリル酸塩などの有機弱酸塩が挙げられる。アルカリ金属アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムイソプロポキシドなどが挙げられる。アルカリ金属フェノレートとしては、ナトリウムフェノレート、カリウムフェノレート、カリウムベンゾエートなどが挙げられる。これら架橋促進剤は二種以上を組み合わせて使用することもできる。

本発明の架橋性ゴム組成物は、前記各成分を、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。

本発明のアクリルゴム組成物および架橋性アクリルゴム組成物は、その特性を

損なわない限り、必要に応じて、補強材、充填剤、上記以外の老化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、架橋遅延剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤をさらに配合することができる。

本発明のアクリルゴム組成物および架橋性アクリルゴム組成物は、前記各成分を、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。

本発明の架橋性アクリルゴム組成物の成形方法および架橋方法は、特に限定されないが、本発明のゴム組成物は、押出成形に適している。成形方法、架橋方法、架橋物の形状などの必要に応じて、成形と架橋を同時に行うか、成形後に架橋すればよい。

本発明の架橋性ゴム組成物は、加熱することにより架橋しうるものであるが、その際の加熱温度は、好ましくは130～220℃、より好ましくは140～210℃である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなったりする場合がある。温度が高すぎる場合は、架橋が短時間で進行し、成形不良を起こす場合がある。

また、架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、30秒～5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。

加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

以下に比較例、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1～2、比較例1～4

アクリルゴム(a)として、アクリル酸エチル単位58重量%、アクリル酸ブチル単位40重量%、フマル酸ブチル単位2重量%を含有し、ムーニー粘度(MLV₁₊₁₀, 100℃)35のもの(以下、アクリルゴムAという。)100重量部、MAFカーボンブラック(東海カーボン製、シースト116)60重量部、ステアリン酸2重量部および表1に示す成分をバンバリーを用いて50℃で混練した後、架橋剤として4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.45重量部、架橋促進剤としてジ-*o*-トリルグアニジン(大内新興化学工業製、ノクセラーDT)

2重量部をオープンロールで混練して、ゴム組成物を調製した。

ゴム組成物を170℃、20分間のプレスによって成形、架橋し、15cm×15cm×2mmの試験片を作製し、さらに二次架橋のために、170℃に4時間放置した。この試験片を用いて、JIS K6301に従い、架橋物の引張強度、伸びおよび硬さを評価した。結果を表1に示す。

さらに、175℃の環境下で500時間放置後の試験片について、JIS K6301に従い、架橋物の引張強度、伸び、硬さおよび圧縮永久歪みを評価した。結果を表1に示す。

比較例5～7

アクリルゴム (a) として、エチルアクリレート単位48.2重量%、ブチルアクリレート単位30.0重量%、2-メトキシエチルアクリレート単位20.0重量%、クロロ酢酸ビニル単位1.8重量%を含有し、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) 40のもの (以下、アクリルゴムBという。) を用い、表2に示す成分をバンバリーを用いて50℃で混練した後、架橋剤として2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン (三共化成工業社製、ZISNE-F) を0.5重量部、架橋促進剤としてジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (大内新興化学工業社製、ノクセラーBZ) を1.5重量部配合し、オープンロールで混練して、ゴム組成物を調製し、実施例1～2などと同様にして試験片を作製し、二次架橋した試験片を用いて、架橋物の物性を評価した。さらに、実施例1～2などと同様にして、175℃の環境下で500時間放置後の試験片について、架橋物の物性を評価した。これらの結果を表2に示す。

表 1

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
架橋性ゴム組成物組成成分量 (重量部)							
(a)	アクリルゴムA	100	100	100	100	100	100
(b)	N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン	—	2	—	—	1	—
	4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	—	—	3	2	—
(c)	ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル	1	2	2	—	—	2
	ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)	—	—	—	—	—	1
常態物性							
引張強度 (MPa)		13.1	13.0	13.3	13.2	13.3	13.3
伸び (%)		220	220	240	240	260	250
硬さ		69	70	70	68	68	68
熱負荷後の物性							
引張強度 (MPa)		7.1	7.8	8.4	6.6	7.5	8.5
伸び (%)		180	150	140	150	140	120
硬さ		87	89	91	87	92	92
熱負荷後の物性変化							
引張強度変化率 (%)		-46	-40	-37	-50	-44	-36
伸び変化率 (%)		-18	-32	-42	-38	-46	-52
硬さ変化量		+18	+19	+21	+19	+24	+24

芳香族第二級アミン (b) を含有していないアクリルゴム組成物を用いた比較例 1 では、熱負荷による物性の変化、例えば、伸び変化率が大きすぎるという問題があった。ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) を含有していないアクリルゴム組成物を用いた比較例 2 では、熱負荷による物性の変化、例えば、伸び変化率と引張強度の変化率が大きすぎるという問題があった。また、芳香族第二級アミン (b) のみ二種類を含有し、ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) を含有しないアクリルゴム組成物を用いた比較例 3 では、熱負荷による物性の変化、例えば、伸び変化率と硬さ変化が量が大きすぎるという問題があった。さらに、芳香族第二級アミン (b) の代わりにアミン-ケトン系の老化防止剤を

含有するアクリルゴム組成物を用いた比較例4では、熱負荷による物性の変化、例えば、伸び変化率と硬さ変化量が大きすぎるという問題があった。

表2

		実施例		比較例		
		1	2	5	6	7
架橋性ゴム組成物組成成分量 (重量部)						
(a)	アクリルゴムA	100	100	—	—	—
	アクリルゴムB	—	—	100	100	100
(b)	N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン	—	2	—	—	—
	4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	—	2	2	—
(c)	ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル	1	2	1	—	2
	ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)	—	—	—	—	—
	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.45	0.45	—	—	—
	ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	2.0	2.0	—	—	—
	2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン	—	—	0.5	0.5	0.5
	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	—	—	1.5	1.5	1.5
常態物性						
引張強度 (MPa)		13.1	13.0	11.7	11.4	11.4
伸び (%)		220	220	170	170	170
硬さ		69	70	70	71	70
熱負荷後の物性						
引張強度 (MPa)		7.1	7.8	8.6	8.6	8.4
伸び (%)		180	150	80	60	40
硬さ		87	89	91	91	94
熱負荷後の物性変化						
引張強度変化率 (%)		-46	-40	-26	-25	-26
伸び変化率 (%)		-18	-32	-53	-65	-76
硬さ変化量		+18	+19	+21	+20	+24

クロロ酢酸ビニルを架橋性単量体単位として含有しているアクリルゴムBを用

いた比較例5では、熱負荷による引張強度変化率、硬さ変化率は小さいが、伸び変化率が大きすぎるという問題があった。

アクリルゴムBを用い、ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル(c)を含有しないアクリルゴム組成物を用いた比較例6では、熱負荷による伸びの変化が大きすぎるという問題があった。

アクリルゴムBを用い、芳香族第二級アミン(b)を含有しないアクリルゴム組成物を用いた比較例7では、熱負荷による伸びの変化がさらに大きいという問題があった。

それに対し、本発明のゴム架橋物は、熱負荷による物性の変化、例えば、伸び変化率、引張強度変化率などが小さい。

産業上の利用可能性

本発明のゴム架橋物は、耐熱性に優れ、特に高温環境下での伸びの変化率が小さく、その特性を活かして、自動車などの輸送機械、一般機器などのほか、電子分野、電気分野、電気分野などの幅広い分野においてゴム材料として有用であり、具体的には、シール、防振材、電線被覆材、工業用ベルト、ホース、シート、ロール、ブーツまたはこれらの部材として有用である。

請 求 の 範 囲

1. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対し芳香族第二級アミン化合物 (b) 0.3～8重量部およびジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) 0.3～8重量部を含有するアクリルゴム組成物。

2. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 中のカルボキシル基の量が $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ e p h r である請求の範囲第1項記載のアクリルゴム組成物。

3. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) がアクリル酸エステル単量体とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体との共重合体である請求の範囲第1項または第2項記載のアクリルゴム組成物。

4. アクリル酸エステル単量体が、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体または該アクリル酸アルキルエステル単量体と炭素数2～16のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体の組合せから選択される請求の範囲第3項記載のアクリルゴム組成物。

5. カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ-*n*-ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ-*n*-ブチル、無水マレイン酸および無水シトラコン酸から選ばれたものである請求の範囲第3項または第4項に記載のアクリルゴム組成物。

6. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 中、アクリル酸エステル単量体単位とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体単位との合計量が重合体に対して70重量%以上である請求の範囲第3項記載のアクリルゴム組成物。

7. アクリル酸エステル単量体単位とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体単位の合計量に対するアクリル酸エステル単量体単位量が90～99.5重量%である請求の範囲第6項記載のアクリルゴム組成物。

8. 芳香族第二級アミン化合物 (b) が芳香環を有する基が二つ窒素に結合

した構造を有するものである請求の範囲第1項記載のアクリルゴム組成物。

9. 芳香族第二級アミン化合物 (b) が、フェニル- α -ナフチルアミン、4, 4'-ジオクチルジフェニルアミン、4, 4'-ビス (α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、4-(α -フェニルエチル) ジフェニルアミン、4, 4'-ビス (α -フェニルエチル) ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンおよびN-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミンから選ばれたものである請求の範囲第8項記載のアクリルゴム組成物。

10. ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) が、炭素数1~8のアルキル基を二つ有するものである請求の範囲第1項記載のアクリルゴム組成物。

11. ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) が、ジメチルカルバミン酸ニッケル、ジエチルカルバミン酸ニッケルおよびジブチルカルバミン酸ニッケルから選ばれたものである請求の範囲第10項記載のアクリルゴム組成物。

12. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対し芳香族第二級アミン化合物 (b) 0.3~8重量部、ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケル (c) 0.3~8重量部および架橋剤0.1~10重量部を含有する架橋性アクリルゴム組成物。

13. 架橋剤が多価アミン化合物である請求の範囲第12項記載の架橋性アクリルゴム組成物。

14. 架橋剤が、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン、2, 2'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリドおよび4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニルから選ばれたものである請求の範囲第13項記載の架橋性アクリルゴム組成物。

15. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対して、架橋促進剤を0.1～20重量部含有する請求の範囲第12～14項のいずれかに記載の架橋性アクリルゴム組成物。

16. カルボキシル基を有するアクリルゴム (a) 100重量部に対して、グアニジン系促進剤、第四級オニウム塩系促進剤、第三級アミン系促進剤、第三級ホスフィン系促進剤、弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコキシレートおよびアルカリ金属フェノレートから選ばれる架橋促進剤を0.1～20重量部含有する請求の範囲第13項または第14項記載の架橋性アクリルゴム組成物。

17. 請求の範囲第12～16項のいずれかに記載の架橋性アクリルゴム組成物を架橋してなる架橋物。

18. 架橋物が、シール、ホース、防振材またはブーツまたはそれらの部材である請求の範囲第15項記載の架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L33/08, C08K5/18, C08K5/39, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L33/02-33/16, C08K5/18, C08K5/39, C08J3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 3976627, A (The B.F. Goodrich Company), 24 August, 1976 (24.08.76), Claims & JP, 51-61544, A	1-18
A	JP, 11-140264, A (Nippon Mektron K.K.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims (Family: none)	1-18
A	JP, 7-53830, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. No. [0059] (Family: none)	1-18
A	JP, 52-98048, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 August, 1977 (17.08.77), Claims (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2001 (16.04.01)Date of mailing of the international search report
01 May, 2001 (01.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C08L33/08, C08K5/18, C08K5/39, C08J3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C08L33/02-33/16, C08K5/18, C08K5/39, C08J3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 3976627, A (The B. F. Goodrich Company), 24. Aug. 1976 (24. 08. 76), クレーム&JP, 51-61544, A	1-18
A	JP, 11-140264, A (日本メクトロン株式会社), 25. 5月. 1999 (25. 05. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政立

4J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-53830, A (日本合成ゴム株式会社), 28. 2 月. 1995 (28. 02. 95), 特許請求の範囲, 段落【00 59】 (ファミリーなし)	1-18
A	J P, 52-98048, A (日本合成ゴム株式会社), 17. 8 月. 1977 (17. 08. 77), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-18